

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-185866

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 4/86

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 06-327662

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1994

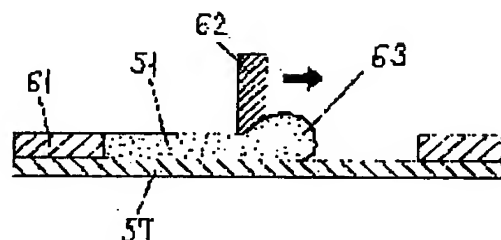
(72)Inventor : UCHIDA MAKOTO
FUKUOKA HIROKO
EDA NOBUO

(54) SOLID HIGH POLYMER TYPE FUEL CELL AND MANUFACTURE OF ITS ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for uniformly and efficiently making a catalyst layer having optimal fine hole structure in which a gas channel is formed, and also provide a solid high polymer type fuel cell using it.

CONSTITUTION: A catalyst layer paste 63 comprising carbon powder having carbon powder and a fluororesin of 25 to 70wt.% which carry at least a solid high polymer electrolyte and a precious-metal catalyst is applied to one side of a gas diffusion layer 57 by a doctor blade 62 method to make a catalyst layer 51. Thus, an electrode having a uniform current distribution is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

01.12.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-185866

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/88	K		
	4/86	M		
	8/02	E		
	8/10			

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平6-327662

(22)出願日 平成6年(1994)12月28日

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 福岡 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 江田 信夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

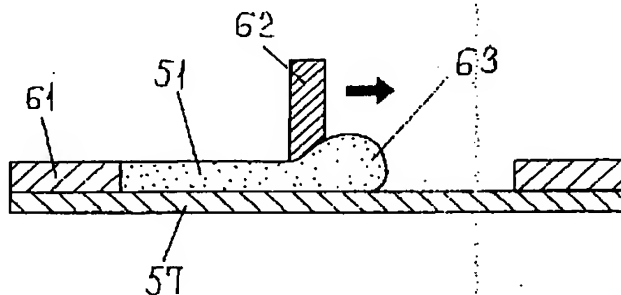
(74)代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 固体高分子型燃料電池とその電極の製造方法

(57)【要約】

【目的】 ガスチャネルを形成した最適な細孔構造をもつ触媒層を均一かつ効率的に作製する方法とそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供する。

【構成】 少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を25～70重量%有する炭素粉末とからなる触媒層ペースト63をガス拡散層57の片面にドクターブレード62法によって塗布して触媒層51を作製した固体高分子型燃料電池用電極の製造方法及びそれを用いた燃料電池である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなるペーストをガス拡散層の片面にドクターブレード法によって塗布して触媒層を作製した固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項2】 前記ペーストが少なくとも固体高分子電解質のアルコール溶液と有機溶媒とを混合して生成したコロイド状分散液と貴金属触媒を担持した炭素粉末とからなる請求項1記載の電極の製造方法。

【請求項3】 前記ペーストが少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を25～70重量%有する炭素粉末とからなる請求項1記載の電極の製造方法。

【請求項4】 前記ペーストが少なくとも固体高分子電解質のアルコール溶液と有機溶媒とを混合して生成したコロイド状分散液と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を25～70重量%有する炭素粉末とからなる請求項1記載の電極の製造方法。

【請求項5】 前記ペーストに超音波振動を加えた状態でガス拡散層の片面にドクターブレード法によって塗布して触媒層を作製した請求項1記載の電極の製造方法。

【請求項6】 固体高分子電解質膜と、この膜の両面に配した電極からなる燃料電池であって、上記2つの電極のうち少なくとも一方の電極が請求項1記載の製造方法により作製された電極を用いた固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、燃料として純水素、またはメタノール、天然ガス及びその他の化石燃料からの改質水素などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池の電極に関するものであり、特に固体高分子型燃料電池用電極の製造方法、およびそれを用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池は常温で作動し、常圧で1A/cm²以上の高出力が得られる。このような高電流密度での出力を可能にするためには、電極触媒層における触媒粒子と固体高分子電解質との接触面積、すなわち反応面積の増大および反応サイトへのガス供給能の向上が重要となる。このうち、ガス供給能を向上させるためには、フッ素樹脂などの撥水材を電極触媒層に添加して反応ガスの供給路（ガスチャネル）を形成する試みがなされてきた。

【0003】 例えば、特開平4-264367号公報では触媒を担持した炭素粉末とポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと称す）のコロイド分散液との混合液を用いて電極を作製し、触媒層表面に固体高分子電解質溶液を塗布している。また、特開平5-36418号公報では触媒とPTFE粉末とを固体高分子電解質溶液に分散・混練して触媒層を作製している。

【0004】 さらにJ. Electroanal. Chem. 197 (1986) の195頁では、PTFEにより撥水处理した炭素粉末と触媒を担持した炭素粉末とを混合して酸性電解液用のガス拡散電極の触媒層を作製している。

【0005】 一方、フッ素系の固体高分子電解質の酸素透過能が高いことに着目し、フッ素樹脂を添加せずに触媒層の厚みを減少させることによりガス供給能を高める試みがされている。

【0006】 例えば、米国特許5,211,984号明細書および特開平5-507583号公報では、グリセリンもしくはテトラブチルアンモニウム塩を溶媒として固体高分子電解質と触媒と炭素粉末のインク状分散液を作製し、PTFE製フィルム上に成型した後、固体高分子電解質膜表面に転写する方法、もしくは固体高分子電解質膜をNa型に置換した後に、その膜の表面に上記インク状分散液を塗布して125℃以上で加熱乾燥し、再び固体高分子電解質膜をH型に置換する方法が報告されている。このとき触媒層の厚みは約10μm未満と小さく、反応ガスの供給は固体高分子電解質中を拡散することにより行っている。

【0007】 以上のような触媒層を形成する材料の混練物やインク、ペースト等を固体高分子膜や拡散層となる多孔質電極基板上に成型する手段として特開平5-29005号公報ではスクリーン印刷法により塗布する方法が開示されている。また、特開平4-233164号公報では多孔質基板に超音波振動をかけた状態で塗装する方法が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記特許に記載されている従来の方法では、フッ素樹脂によって触媒粒子が過多に被覆されて反応面積が減少し、分極特性が低下するという欠点を有していた。一方上記J. Electroanal. Chem. 197 (1986) の195頁のようにPTFEによって撥水处理した炭素粉末を用いると、PTFEによる触媒粒子の被覆は抑制できるが、固体高分子電解質を触媒層に添加した場合における撥水处理された炭素粉末の添加の有無やその添加率による効果の検討が行われていなかった。

【0009】 また上記米国特許等では、触媒層は触媒担持炭素粉末と親水性の固体高分子電解質のみからなるインクより成型した緻密なフィルムであるため、ガスチャネルが形成されず生成水によるフラッディングによって高電流密度での電池電圧が低くなるか、または不安定となるという欠点を有していた。また、インクの塗布方法等は明記されていなかった。

【0010】 さらに、上記特許に記載されている従来のスクリーン印刷法では一回の印刷で塗布できるウェットな状態での塗膜厚みが50μm以下であり、塗膜厚100μm以上の充分な触媒量を塗布するためには何度も印

刷を重ねる必要があった。もしくは、ペーストの触媒濃度を増加させる必要があり、分散溶媒の比率が減少し触媒の分散性が低下するという問題点を有していた。なお、より一般的な塗着方法であるスプレー法では、スプレーを広角とすると比較的均一な触媒層の成形には効果があるが歩留まりが悪く、高価な貴金属触媒を使用するためコスト面で問題があった。

【0011】本発明は上記従来の課題を解決するもので、触媒粒子をフッ素樹脂で過多に被覆することなくガスチャネルを形成した最適な細孔構造をもつ触媒層を均一かつ効率的に作製する方法とそれを用いた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなるペーストをガス拡散層の片面にドクターブレード法によって塗布して触媒層を作製した固体高分子型燃料電池用電極の製造方法及びそれを用いた燃料電池を提供するものである。

【0013】また、少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を25～70重量%有する炭素粉末とからなるペーストをガス拡散層の片面にドクターブレード法によって塗布して触媒層を作製した固体高分子型燃料電池用電極の製造方法及びそれを用いた燃料電池を提供するものである。

【0014】さらに、上記ペーストに超音波振動を加えた状態でガス拡散層の片面にドクターブレード法によって塗布して触媒層を作製した電極の製造方法及びそれを用いた燃料電池を提供するものである。

【0015】

【作用】以上のような手段によって、図1に示すように触媒担持炭素粉末53間に形成されるガスチャネル55を固体高分子電解質56が充填しないため、ガス供給能が高く優れた分極特性を発揮する固体高分子型燃料電池用電極を実現することができる。さらに図2のフッ素樹脂59によって撥水処理された炭素粉末60を添加することにより、触媒粒子52をフッ素樹脂59で過多に被覆することなくガスチャネル55を増加させ、かつ撥水性を向上させて、ガス供給能及び生成水排出能が高く優れた分極特性を発揮し、電圧安定性の優れた固体高分子型燃料電池用電極を実現することができる。

【0016】上述の電極構造を実現するために図3、図4に示すドクターブレード法によって均一な触媒層を成形できる。カーボンペーパー、カーボンクロス等の多孔質基板よりなるガス拡散層57の上に塗着枠61をのせ、ガス拡散層57とドクターブレード62の先端部との隙間を塗着枠61の厚みと同等の幅にセットし、ドクターブレード62によって触媒層ペースト63を均一に塗着する。触媒層ペースト63の塗着厚み及び塗着量は塗着枠61の厚みとドクターブレード62の高さによって任

意の厚みに調整できる。また、塗着枠61もしくはドクターブレード62等に超音波振動子を接触させて触媒層ペースト63に振動を加えることによってペーストの流動性を向上することが可能となる。従って上記の方法により、図1、図2に示した電極構造が触媒層一面に成形可能となり、電流分布の均一な固体高分子型燃料電池を実現することができる。

【0017】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

【0018】（実施例1）固体高分子電解質のアルコール溶液としてアルドリッチ・ケミカル社製の5% Na f i o n 溶液を固体高分子電解質量が0.1～1.4 mg / c m 2 となるよう n - 酢酸ブチル 40 m l と混合・攪拌して高分子電解質のコロイド状分散液を生成した。このコロイド状分散液に白金触媒を10～30重量%担持させた炭素粉末を白金量が0.5 mg / c m 2 となるよう添加し、固体高分子電解質を、触媒を担持した炭素粉末の表面に吸着させた。この分散液を超音波分散器を用いてペースト状とした。このペーストをあらかじめ20～60重量%のフッ素樹脂を添加した（株）東レ製のカーボンペーパー上にドクターブレード法により塗着し、電極Aを作製した。この電極Aをデュボン社製の固体高分子電解質膜 Na f i o n 117 の両面に120～200℃、5～100 k g / c m 2 でホットプレスし、電池A'を作製した。電極の触媒層の面積は100 c m 2 とした。

【0019】（実施例2）固体高分子電解質のコロイド状分散液に、さらに P T F E を25～70重量%添加して撥水処理した炭素粉末を白金触媒を担持した炭素粉末に対して10～60重量%となるよう添加した他は実施例1と全く同様とし、電極B及び電池B'を作製した。

【0020】（実施例3）触媒層ペーストに超音波振動を加えた他は実施例2と全く同様とし、電極C及び電池C'を作製した。

【0021】（比較例1）上記ペーストをカーボンペーパー状にスパチュラを用いて広げて塗布した他は実施例1と同様として作製した電極Xを実施例1と同様の方法で固体高分子電解質膜 Na f i o n 117 と接合し、電池X'を作製した。

【0022】以上の実施例及び比較例の電池A'、B'、C'及びX'の正負極に60℃で加湿した水素及び酸素をそれぞれ供給し、セル温度を50℃として放電試験を行った。

【0023】図5に実施例及び比較例の電池A'、B'、C'及びX'の分極特性を示す。電池電圧0.5 Vにおける電流密度で比較すると実施例の電池A'、B'、C'はそれぞれ570、680、820 m A / c m 2 であり、比較例X'の440 m A / c m 2 と比べていずれも特性が向上した。

【0024】

【表1】

電 池	X'	A'	B'	C'
触媒層の厚みのバラツキ %	21	8	9	2

【0025】（表1）に実施例の電池A'、B'、C'及び比較例の電池X'の膜の電極の接合体の断面方向の厚みを四隅及び中央部の5点について測定しそのバラツキ幅を接合体の平均厚みに対する100分率で示した。その結果比較例の電池X'の触媒層の厚みのバラツキが21%であったのに比べて実施例の電池A'、B'、C'はそれぞれ8、9、2%に改善されていた。

【0026】実施例の電池A'はドクターブレード法により（表1）のように触媒層の厚みのバラツキが小さくなったために電極表面での電流密度の分布が均一化されたために局所的な濃度分極の増大が抑制され、トータルの分極特性が向上したものと考えられる。また、電池B'はPTFEを25～70重量%添加して撥水处理した炭素粉末を加えることによって触媒層内に撥水性の細孔が形成され、反応ガスの供給能と生成水の排出能が向上して電池A'よりもさらに特性が向上したと考えられる。ここでPTFEの添加量を70重量%以上にすると触媒層がPTFEに覆われ濃度分極、撥水性が大きくなり、プロトン導電性が劣化する。逆にPTFEの添加量が25重量%以下になると十分な効果がえられなかった。さらに、電池C'ではドクターブレード法による塗布工程において触媒ペーストに超音波振動を加えることによって（表1）のように厚みのバラツキが非常に小さくなった。ドクターブレードによってペーストが均一化される際に超音波による振動でペーストが流動し厚みのむらが著しく改善されたためである。この結果、電池C'の分極特性は電池B'のそれよりもさらに向上した。

【0027】なお、有機溶媒としてn-酢酸ブチルを用いたが、固体高分子電解質のコロイド状分散液を生じさせる溶媒であれば、上記実施例に限定されるものではない。また、上記有機溶媒の添加量はより微細なコロイド状分散液が生成する量が選択されることが望ましいが、本発明の実施例はその代表値を記載したものであり、発明の効果を限定するものではない。

【0028】また、上記実施例として固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッチケミカル社製の5%NaFion溶液を用いたが、プロトン交換基を持つ高分子電解質であれば上記実施例に限定されるものではなく、パーフルオロビニルエーテル類及び側鎖分子長の異なる高分子やスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いても同様の効果が得られた。

【0029】さらに本実施例では燃料電池の一例として水素-酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然ガス、ナフサなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電池、または酸化剤として空気を用いた燃料電池や、直接にメタノールを燃料に用いた液体燃料電池に適用することも可能である。

【0030】なお、上記の触媒層ペーストをスクリーン印刷法を用いて塗着させた場合には酢酸ブチルの乾燥速度が速いためにスクリーンが目づまりを起こし均一な塗着が不可能であった。また、バーコーターにおいても同様にワイヤーの隙間が目づまりを起こした。さらに、スプレー法においてもスプレーのノズルが同様に目づまりを起こした。

【0031】

【発明の効果】以上のように本発明によれば電極触媒層において、ドクターブレード法による塗布を行うことによって触媒層の厚みのバラツキが改善され、より均一な電流分布を実現できる。また、その均一性は触媒ペーストに超音波による振動を加えることによってさらに改善できる。さらにフッ素樹脂によって撥水处理された炭素粉末を添加することにより、触媒粒子をフッ素樹脂で過多に被覆することなくガスチャネルの増加かつ撥水性の向上を行い、ガス供給能及び生成水排出能が高くより高い分極特性を発揮し、電流分布の均一な固体高分子型燃料電池用電極を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における電極の断面を示す概略図

【図2】本発明の別な実施例における電極の断面を示す概略図

【図3】ドクターブレードによる触媒層ペーストの塗着工程を示す図

【図4】ドクターブレードによる触媒層ペーストの塗着工程を示す側面図

【図5】燃料電池の電圧と放電電流密度の関係を示す図

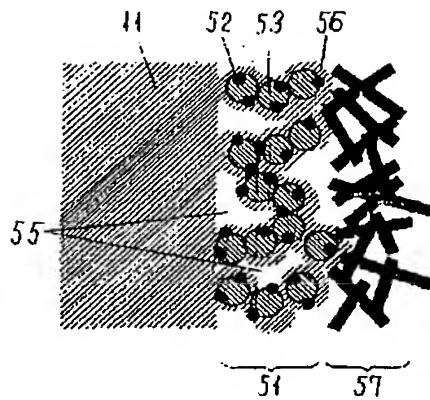
【符号の説明】

- 11 固体高分子電解質膜
- 51 触媒層
- 52 触媒粒子
- 53 触媒担持炭素粉末
- 55 ガスチャネル
- 56 固体高分子電解質
- 57 ガス拡散層
- 58 固体高分子電解質膜

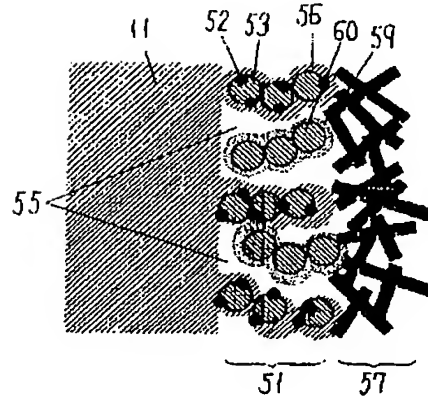
- 59 フッ素樹脂
60 撥水处理炭素粉末
61 塗着枠

- 62 ドクターブレード
63 触媒層ペースト

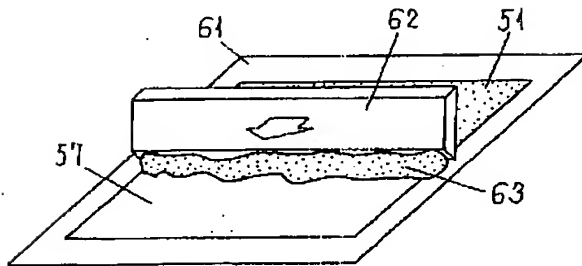
【図1】



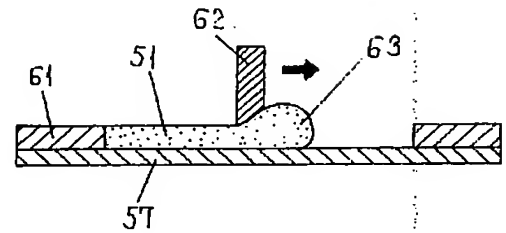
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

